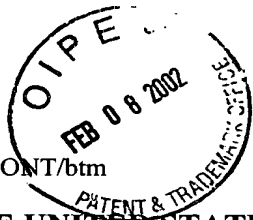


Docket No. 217050US0XCONT/btm



6

5-202

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tatsuya ANDOH, et al.
SERIAL NO: 10/015,704
FILED: December 17, 2001
FOR: COOKING METHOD FOR PULP

GAU: 1731
EXAMINER:

6031

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number [PCT/JP00/03835], filed [June 13, 2000], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-168948	June 15, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
FEB 11 2002
TC 1700

Respectfully Submitted,

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,993

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

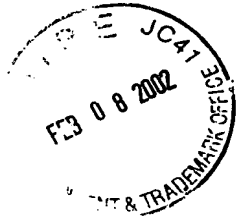
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

10/015,704



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月15日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第168948号

[ST.10/C]:

[JP1999-168948]

出 願 人

Applicant(s):

川崎化成工業株式会社
日本製紙株式会社
旭硝子株式会社

RECEIVED
FEB 11 2002
TC 1700

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3114545

【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103159

【弁理士】

【氏名又は名称】 加茂 裕邦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 067667

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

特許願

【整理番号】

K990417

【提出日】

平成11年 6月15日

【あて先】

特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】

D21C 3/00

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川崎化成工業株式会社内

【氏名】

安藤 達也

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川崎化成工業株式会社内

【氏名】

田中 潤治

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本製紙株式会社
岩国技術研究所内

【氏名】

渡部 啓吾

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本製紙株式会社
岩国技術研究所内

【氏名】

南里 泰徳

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭硝子株式会社
内

【氏名】

中尾 真

【特許出願人】

【識別番号】

000199795

【氏名又は名称】

川崎化成工業株式会社

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パルプ蒸解方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リグノセルロース材料をキノン-ヒドロキノン化合物の存在下、多硫化物を含むアルカリ性蒸解液でパルプ化する多硫化物蒸解方法において、キノン-ヒドロキノン化合物の蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量 1 の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が標準水素電極電位に対して 0.12 ~ 0.25 V であることを特徴とするパルプ蒸解方法。

【請求項 2】

上記酸化還元電位が水素イオン活量 1 の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が標準水素電極電位に対して 0.14 ~ 0.20 V であることを特徴とする請求項 1 に記載のパルプ蒸解方法。

【請求項 3】

上記多硫化物を含むアルカリ性蒸解液の多硫化硫黄濃度が 6 g/L 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパルプ蒸解方法。

【請求項 4】

上記多硫化物を含むアルカリ性蒸解液の多硫化硫黄濃度が 8 g/L 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパルプ蒸解方法。

【請求項 5】

上記多硫化物を含むアルカリ性蒸解液が白液または緑液の電気分解により製造されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のパルプ蒸解方法。

【請求項 6】

上記多硫化物を含むアルカリ性蒸解液の Na_2S 態硫黄濃度が Na_2O 換算で 10 g/L 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパルプ蒸解方法。

【請求項 7】

蒸解時のアルカリ性蒸解液に絶乾チップ当り 0.01 ~ 1.5 重量%のキノン-ヒドロキノン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項

に記載のパルプ蒸解方法。

【請求項 8】

蒸解時における蒸解液の液比が絶乾チップに対して 1.5～5.0 L/kg であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のパルプ蒸解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リグノセルロース材料を蒸解する方法に関し、特に多硫化物蒸解液とキノン化合物とを併用した効果的なパルプ蒸解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

これまで工業的に実施されている化学パルプの主な製造法は木材チップ等のリグノセルロース材料のアルカリ性蒸解法であり、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムが主成分のアルカリ性蒸解液を用いるクラフト法が多く利用されている。また、パルプ収率を向上させる蒸解方法の一つとして、多硫化物を含んだアルカリ性蒸解液で蒸解する、いわゆる多硫化物蒸解法が広く知られている。この多硫化物蒸解法によれば、多硫化物イオンがセルロースの末端アルデヒド基を酸化して安定化し、ピーリング反応を防ぎセルロースの溶出反応を抑えることによりパルプ収率の向上をもたらす。そして、一般にこの多硫化物蒸解液の多硫化硫黄の濃度を高くするほど蒸解効果も上昇する。

【0003】

上記蒸解法で用いられる多硫化物を含むアルカリ性蒸解液は、触媒の存在下空気酸化する方法(例えば、特公昭 50-40395 号公報、特開昭 61-257238 号公報、特開昭 61-259754 号公報、特開平 09-87987 号公報)により製造されている。この方法において通常の白液を用いた場合、硫化物イオンベースで反応率 60%、選択率 60% 程度で多硫化硫黄濃度 5 g/L (L はリットルを表す、本明細書中同じ) 程度のアルカリ性蒸解液を得ることができる。しかしこの方法は、多硫化物生成時に、蒸解に無効なチオ硫酸イオンも副生してしまうため、高濃度の多硫化硫黄を含むアルカリ性蒸解液を高選択率で製造

することは困難であった。

【0004】

一方、例えば特公昭57-19239号公報、特公昭53-45404号公報、特開昭52-37803号公報に示されたような、アルカリ性蒸解液にキノノーヒドロキノン化合物を添加して蒸解するキノン蒸解法も広く知られている。添加されたキノン化合物がセルロースの末端アルデヒド基を酸化し安定化させることによりピーリング反応を防ぎ、セルロースの溶出反応を抑える。一方、ヒドロキノン型となったキノン化合物はリグニンに作用してリグニンを還元溶出させ、それ自体はキノン型になる。このように、キノノーヒドロキノン化合物は、それ自体の酸化還元サイクルを通じてセルロースを安定化させ、脱リグニンを促進させることにより、パルプのカッパー価が同一の条件で比較した場合、収率が向上すると同時に蒸解で必要な活性アルカリ量を減少させるという効果をもたらす。なお、キノノーヒドロキノン化合物とは、本明細書中、酸化型のキノン体であるキノン化合物および還元型のヒドロキノン体であるヒドロキノン化合物の両者を含めた意味である。

【0005】

野村らは、紙パ技協誌、Vol. 32、No. 12、p. 713-721 (1978)において、パルプ蒸解法として一般的に行われている、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを主成分とする蒸解液を用いるクラフトパルプ蒸解において、キノン化合物として、その蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量1の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が標準水素電極電位に対して0.1~0.25Vであるものを用いると、パルプ収率等が向上すると述べており、この電位の範囲内でも、9,10-アントラキノ ($E_a = 0.154V$) よりも電位が高いアントラキノカルボン酸やアントラキノジカルボン酸のようなキノン化合物は効果が劣り、電位が低いヒドロキシアントラキノのようなキノン化合物は9,10-アントラキノよりも効果が大きいと述べている。

【0006】

また、例えば特開平7-189153号公報に示されているように、上記の蒸解法を組み合わせた、いわゆる多硫化物-キノン蒸解法も広く知られている。こ

の蒸解方法では上記で述べた効果が相乗的に現れる。つまり、多硫化物-キノン蒸解の効果としては、各々の技術を個々に用いた場合より、同一カップー価で比較したときのパルプ収率の向上、そして同一パルプ生産量で比較したときの使用活性アルカリ量の減少が達成される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、多硫化物の存在下で、どのようなキノン化合物が蒸解に効果があり、パルプ収率や薬液使用量の改善に効果があるのかについての研究、開発は、これまでなされていなかった。本発明においては、それらが関連する蒸解法について追求、検討した結果、パルプ収率の更なる向上、薬液使用量の更なる削減、回収ボイラーの負荷に関する問題を解決できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リグノセルロース材料をキノン-ヒドロキノン化合物の存在下、多硫化物を含むアルカリ性蒸解液でパルプ化する多硫化物蒸解方法において、キノン-ヒドロキノン化合物の蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量1の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が標準水素電極電位に対して0.

12~0.25Vであることを特徴とするパルプ蒸解方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明においては、リグノセルロース材料をキノン-ヒドロキノン化合物の存在下、多硫化物を含むアルカリ性蒸解液でパルプ化する蒸解方法において、キノン-ヒドロキノン化合物の蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量1の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が標準水素電極電位に対して0.

12~0.25Vとすることが重要である。本発明によれば、クラフト蒸解法あるいはクラフト蒸解に多硫化物またはキノン-ヒドロキノン化合物いずれかを単独で組合わせた蒸解法に比べて、得られるパルプを同じカップー価で比較して、収率の向上効果とアルカリ性蒸解液に含まれる活性アルカリ使用量の低下効果が

得られる。これに加えて、蒸解時間が短縮されることによる増産効果、液比を大きくしても蒸解効果が落ちにくいという利点を得られる。

【0010】

本発明では、多硫化物（ポリサルファイド）を含むアルカリ性蒸解液が用いられる。多硫化物蒸解液中に含まれる多硫化硫黄の酸化作用によってセルロースの安定化を促進させ、パルプ収率を向上させることができる。ここで、多硫化物イオン（ポリサルファイドイオン）とは一般式 S_x^{2-} で表され、単に多硫化物ともいう。多硫化硫黄とは多硫化物イオンを構成する硫黄中酸化数が0の硫黄で S_x^{2-} 中 $(x-1)$ 個分の硫黄をいう。また、 Na_2S 態硫黄とは多硫化物イオン中酸化数-IIの硫黄（ S_x^{2-} 中1個分の硫黄）と硫化物イオンの酸化数-IIの硫黄を総称するものである。また、活性アルカリとは $NaOH + Na_2S$ を Na_2O 濃度に換算したものである。

【0011】

本発明において、この多硫化物-キノン蒸解法で用いられるキノン-ヒドロキノン化合物は、その蒸解時に存在する形態の標準酸化還元電位（ E_a ）が0.12～0.25Vの範囲内にあるものを用いる。標準酸化還元電位が0.14～0.20Vの範囲内にあるものを選択すると、更なる蒸解効果の向上が得られるのでより好ましい。ここで、標準酸化還元電位とは、その蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量1の標準酸化還元電位（ E_a ）に換算した値を、標準水素電極電位に対して表した電位である。

【0012】

ところで、前述、紙パ技協誌、Vol. 32、No. 12、p. 713-721（1978）では、パルプ蒸解法として一般的に行われている、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを主成分とする蒸解液を用いるクラフトパルプ蒸解において、キノン化合物として、その蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量1の標準酸化還元電位（ E_a ）に換算した値が標準水素電極電位に対して0.1～0.25Vであるものを用いると、パルプ収率等が向上すると述べており、またこの電位の範囲内でも9,10-アントラキノ（ $E_a = 0.154V$ ）よりも電位が高いアントラキノカルボン酸やアントラキノジカルボン酸の

ようなキノンは効果が劣り、電位が低いヒドロキシアントラキノンのようなキノンは9, 10-アントラキノンよりも効果が大きいと述べている。

【0013】

しかし、多硫化物蒸解にキノン化合物を組み合わせることに関する研究、検討は殆どなされていない。一般にキノン化合物の効果は、前述したようにキノン化合物がセルロースの末端アルデヒド基を酸化し安定化させることによりピーリング反応を防ぎセルロースの溶出反応を抑える一方、ヒドロキノン型となったキノン化合物はリグニンに作用しリグニンを還元溶出させ自身はキノン型になる。このように、キノン-ヒドロキノン化合物にはそれ自身の酸化還元サイクルを通じてセルロースを安定化させ脱リグニンを促進させる効果がある。ここに多硫化物イオンが加わった場合、多硫化物イオンはセルロースの末端アルデヒド基を酸化安定化する効果があるので、脱リグニンを効果的に進めることができるキノンがより効果的であると推測される。

【0014】

すなわち、いわゆる多硫化物-キノン蒸解法においては、還元力が大きいキノン-ヒドロキノン化合物が有利である。これによってセルロースの酸化安定化と脱リグニンがより促進されて、蒸解効果が更に向上するキノン化合物の標準酸化還元電位の範囲は0.1~0.25Vより低い範囲にシフトするはずであると容易に推測される。

【0015】

しかしながら、本発明者らは様々な標準酸化還元電位をもつキノン-ヒドロキノン化合物を用いて多硫化物蒸解実験を行った結果、上記推測とは全く反して、標準酸化還元電位が0.12Vより低いと蒸解効果がほとんど現れないことが分かった。すなわち、数多くの実験により、キノン-ヒドロキノン化合物の標準酸化還元電位が0.12Vより低くなると、パルプ収率向上効果と活性アルカリ使用量削減効果が低下し、また標準酸化還元電位が0.25Vよりも大きくなると、パルプ収率向上効果と活性アルカリ使用量削減効果が低下することが明らかになった。その値は、より好ましくは0.14Vから0.20Vの範囲である。本発明は、通常のクラフト法のほか、修正クラフト法(MCC法)、そしてL-
o-

Solids (登録商標) 法等、すべてのパルプ蒸解法に適用することができる。

【0016】

本発明における、蒸解時に存在する形態の酸化還元電位を水素イオン活量 1 の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が標準水素電極電位に対して 0.12 ~ 0.25 V であるキノン-ヒドロキノン化合物としては、具体的には、1-エチル-9,10-アントラキノン ($E_a = 0.140$ V)、9,10-アントラキノン ($E_a = 0.154$ V)、2-メチル-9,10-アントラキノン ($E_a = 0.150$ V) 等のアルキルアントラキノン、1-ヒドロキシ-9,10-アントラキノン ($E_a = 0.140$ V)、2-(9,10-アントラキノイル)-1-エタンスルホン酸 ($E_a = 0.162$ V)、9,10-アントラキノン-2-スルホン酸 ($E_a = 0.187$ V)、9,10-アントラキノン-2-カルボン酸 ($E_a = 0.213$ V)、9,10-アントラキノン-2,7-ジスルホン酸 ($E_a = 0.228$ V)、ベンズ (α) アントラセン-7,12-ジオン ($E_a = 0.228$ V)、1,4,4a,9a-テトラヒドロ-9,10-アントラキノン ($E_a = 0.154$ V)、1,4-ジヒドロ-9,10-アントラキノン ($E_a = 0.154$ V) 等のキノン化合物、およびこれらの還元体であるヒドロキノン化合物があげられる。

【0017】

これらの標準酸化還元電位 E_a は、朝倉書店発行「大有機化学別巻 2、有機化学定数便覧」p. 670-680 (1963) を参照し、準拠した。なお、これらのキノン化合物の酸化還元電位は、通常のサイクリックボルタンメトリーを用いた手法等で測定することができるが、測定器や測定者による誤差を考慮して、例えば 9,10-アントラキノンのような電位が既知のアントラキノンを標準として測定値を換算することが必要である。

【0018】

これらのキノン化合物を添加するときは酸化型のキノン体でも還元型のヒドロキノン体でもどちらでもよく、添加時の状態に関わらず蒸解時に存在する形態のキノン-ヒドロキノン化合物が上記の電位範囲にあればよい。例えば、1,4,

4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノン¹はアルカリ性の蒸解液中では1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム塩の状態²で存在している。これは蒸解初期に速やかに酸化されて1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラキノンになり、更にこれは9, 10-アントラヒドロキノ³ンに速やかに転移し、蒸解時には9, 10-アントラキノンと9, 10-アントラヒドロキノンの形態で作用している。1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラキノンも同様である。

【0019】

本発明において、多硫化物蒸解液中に含まれる多硫化硫黄の濃度は高いほど蒸解効果が高くなる。このため多硫化物蒸解液中に含まれる多硫化硫黄の濃度は6 g/L以上になるように製造するのが好ましく、8 g/L以上であるとさらに好ましい。

【0020】

本発明において、多硫化物蒸解液を製造する方法として従来の空気酸化法を用いることができる。ただし、空気酸化法で多硫化硫黄を含む多硫化物蒸解液を製造する場合、副反応であるチオ硫酸ナトリウムの生成が多くなる不利点があるため、硫化物イオンを含むアルカリ性溶液を電気的に酸化させる方法、すなわち電解法により生成させるのが好ましい。これらの方法によれば、8 g/L以上という高濃度の多硫化物蒸解液を高選択率で製造することができる。このような電解法として、例えば本発明者らが先に開発したPCT/JP97/01456、特願平10-166374号、特願平11-51016号、特願平11-51033号等の電解法を適用することができる。

【0021】

電解法で用いられる電解槽としては、1つのアノード室と1つのカソード室とからなる2室型の電解槽が必要であり、3つまたはそれ以上の部屋を組み合わせたものでもよい。多数の電解槽は単極構造または複極構造に配置することができる。アノード室には硫化物イオンを含むアルカリ性溶液を導入し、一部の硫化物イオンが酸化されて多硫化物イオンが生成する。それに伴いアルカリ金属イオンが隔膜を通してカソード室に移動する。

【0022】

一方、カソード室には、水または水とアルカリ金属水酸化物とからなる溶液を導入し、水から水素ガスが生成する反応を利用するのが好適である。その結果生成する水酸化物イオンとアノード室から移動してきたアルカリ金属イオンから、水酸化アルカリが生成する。カソード室中のアルカリ金属水酸化物濃度は例えば $1 \sim 15 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \text{ mol/L}$ である。電解槽のアノード室内に配置されるアノードは、アノードの全体、もしくは少なくとも表面部分が耐アルカリ性に優れた材質であることが好ましい。例えば、ニッケル、チタン、炭素、白金は多硫化物の製造において実用的に十分な耐久性を有する。アノードの構造としては、多孔性で3次元の網目構造を有する多孔性アノードを用いるのが好ましい。具体的には発泡体、繊維の集合体などがあげられる。このような多孔性アノードは大きな表面積を有し、電極表面の全面で目的とする電解反応が起き、副生物の生成を抑制することができる。

【0023】

電解法で用いられるアノードの表面積は、アノード室とカソード室を隔てる隔膜の単位面積当り、アノードが発泡体のとき $2 \sim 100 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 、繊維集合体のとき $30 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{m}^2$ であることが好ましい。より好ましくはそれぞれ $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 、 $70 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{m}^2$ である。表面積が小さすぎると、アノード表面における電流密度が大きくなり、チオ硫酸イオンのような副生物が生成しやすくなるだけでなく、アノード溶解を起しやすくなるので好ましくない。表面積を大きくしすぎると、液の圧力損失が大きくなるといった電解操作上の問題が生じるおそれがあるので好ましくない。

【0024】

電解法に用いられる発泡体アノードの網目の平均孔径は $0.1 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ であることが好ましい。網目の平均孔径が 5 mm よりも大きいと、アノード表面積を大きくすることができず、アノード表面における電流密度が大きくなり、チオ硫酸イオンのような副生物が生成しやすくなるので好ましくない。網目の平均孔径が 0.1 mm より小さいと、液の圧力損失が大きくなるといった電解操作上の問題が生じるおそれがあるので好ましくない。アノードの網目の平均孔径は 0.1 mm より小さいと、液の圧力損失が大きくなるといった電解操作上の問題が生じるおそれがあるので好ましくない。

2 mm～2 mmである場合は、さらに好ましい。

【0025】

電解法で用いられる多孔性アノードは、その網目を構成する網の直径は発泡体で0.01～2 mm、繊維集合体で1～300 μ mであることが好ましい。直径がそれぞれの下限に満たないものは、製造が極めて難しく、コストがかかるうえ、取扱いも容易でないので好ましくない。直径が上記それぞれの上限を超える場合は、アノードの表面積が大きいものが得られず、アノード表面における電流密度が大きくなり、チオ硫酸イオンのような副生物が生成しやすくなるので好ましくない。直径がそれぞれ0.02 mm～1 mm、5～50 μ mである場合は特に好ましい。

【0026】

電解槽中のアノードは隔膜に接するようにアノード室いっぱいに配されてもよく、また、アノードと隔膜との間にいくらかの空隙を有するように配されてもよい。アノード内を被処理液体が流通する必要があるので、アノードは十分な空隙を有することが好ましく、いずれの場合もアノードの空隙率は、発泡体なら90～99%、繊維集合体なら70%～99%が好ましい。空隙率が低すぎると圧力損失が大きくなるので好ましくない。空隙率が99%以上だとアノード表面積を大きくするのが困難になるので好ましくない。空隙率がそれぞれ90～98%、80～95%であるとさらに好ましい。

【0027】

電解法で用いられるカソードとしては、材料は、耐アルカリ性の材料が好ましく、ニッケル、ラネーニッケル、硫化ニッケル、鋼、ステンレス鋼などを用いることができる。形状は平板またはメッシュ状の形状のものを、一つまたは複数を多層構成にして用いる。線状の電極を複合した3次元電極を用いることもできる。

【0028】

電解法で用いられる、アノード室とカソード室とを隔てる膜としては、カチオン交換膜を用いるのが好ましい。カチオン交換膜は、アノード室からカソード室へはカチオンを導くが、硫化物イオンおよび多硫化物イオンの移動を妨げる。カ

チオン交換膜としては、炭化水素系またはフッ素系の高分子に、スルホン酸基、カルボン酸基などのカチオン交換基が導入された高分子膜が好ましい。また、耐アルカリ性などの面で問題がなければ、バイポーラ膜、アニオン交換膜などを使用することもできる。

【0029】

電解法における、隔膜面での電流密度は $0.5 \sim 20 \text{ kA/m}^2$ で運転するのが好ましい。 0.5 kA/m^2 に満たない場合は不必要に大きな電解設備が必要となるので好ましくない。隔膜面での電流密度が 20 kA/m^2 を超える場合は、チオ硫酸、硫酸、酸素などの副生物を増加させるおそれがあるので好ましくない。隔膜面での電流密度が $2 \sim 15 \text{ kA/m}^2$ である場合は、さらに好ましい。本電解法では、隔膜の面積に対して表面積の大きなアノードを用いているため、アノード表面での電流密度が小さい範囲で運転することができる。

【0030】

電解法における、アノード室の平均空塔速度としては、発泡体で $1 \sim 30 \text{ cm/秒}$ 、繊維集合体で $0.1 \sim 30 \text{ cm/秒}$ が好適である。平均空塔速度が小さすぎるとアノード室内のアノード液が攪拌されず、場合によってはアノード室に面する隔膜に沈着物がたまりやすくセル電圧が経時的に上昇しやすくなる。また 30 cm/秒 より大きい場合は圧力損失が大きくなるので好ましくない。カソード液流速は限定しないが、発生ガスの浮上力の大きさにより決められる。アノード室の温度は、 $70 \sim 110^\circ\text{C}$ が好ましい。アノード室の温度が 70°C より低い場合は、セル電圧が高くなるだけでなく、アノード溶解や副生成物が生成しやすくなるおそれがあるので好ましくない。温度の上限は、實際上、電解槽または隔膜の材質で制限される。アノード室に導入される硫化物イオンを含有する溶液は、通常ワンプスあるいは循環処理される。

【0031】

本発明においては、電解法で製造される多硫化物を含むアルカリ性蒸解液の原料として、パルプ工場で用いられる白液もしくは緑液を用いるのが好ましい。白液の組成は、現在行われているクラフトパルプ蒸解に用いられている白液の場合、通常、アルカリ金属イオンとして $2 \sim 6 \text{ mol/L}$ を含有し、そのうちの 90

%以上はナトリウムイオンであり、残りはほぼカリウムイオンである。またアニオンは、水酸化物イオン、硫化物イオン、炭酸イオンを主成分とし、硫化物イオン濃度は通常0.5~0.8 mol/Lであり、他に硫酸イオン、チオ硫酸イオン、塩素イオン、亜硫酸イオンを含む。さらにカルシウム、ケイ素、アルミ、リン、マグネシウム、銅、マンガン、鉄のような微量成分を含む。緑液の組成は基本的に白液と同じである。ただし、白液は硫化ナトリウムと水酸化ナトリウムが主成分であるのに対して、緑液は硫化ナトリウムと炭酸ナトリウムが主成分である。電解法では、陽極室内でこの白液または緑液の硫化物イオンの一部を酸化して多硫化物イオンを生成させ、蒸解工程に供する。

【0032】

本発明では、多硫化物を含むアルカリ性蒸解液の Na_2S 態硫黄濃度が Na_2O 換算で10 g/L以上残存していることが好ましい。この濃度が10 g/Lに満たないと8 g/L以上という高濃度の多硫化硫黄が不安定になり、蒸解により得られるパルプのカッパー価が上昇したり、パルプ収率が低下するおそれがある。

【0033】

本発明において、キノン-ヒドロキノン化合物は絶乾チップ当り0.01~1.5重量%になるようにアルカリ性蒸解液に添加されるのが好ましい。より好ましくは0.02~0.06重量%である。キノン化合物の添加が0.01重量%未満であれば添加量が少なすぎて蒸解後パルプのカッパー価が低減されず、カッパー価とパルプ収率の関係が改善されない。また、キノン化合物を1.5重量%を超えて添加しても、それ以上の蒸解後パルプカッパー価の低減およびカッパー価とパルプ収率の関係の改善は認められない。

【0034】

本発明において、キノン化合物の添加時期は蒸解前または蒸解途中に一括添加する方法、あるいは段階的に分割して添加する方法のいずれにも有効である。ただし、キノン化合物を含むアルカリ性蒸解液がチップ内に十分浸透するように添加するのが好ましい。

【0035】

また、本発明において蒸解を行う際の液比は絶乾チップ当り1.5~5.0 L

／kg になるようにするのが好ましい。特にリグノセルロース材料に針葉樹チップを用いる場合は 1.5～3.5 L/kg、広葉樹チップを用いる場合は 2.5～5.0 L/kg であるとより好ましい。液比が 1.5 L/kg 未満であると、アルカリ性蒸解液がチップに十分に浸透しないことによる蒸解効果の低下のおそれがあるので好ましくない。液比が 5.0 L/kg を超えると蒸解液量が多く蒸解液濃度が希薄になり、使用薬液量削減効果が低下するので好ましくない。

【0036】

ここで液比とは、回分式蒸解釜の場合には絶乾チップ重量当りの液量のことを意味するが、連続式蒸解釜においては、単位時間当りの蒸解釜への絶乾チップ流入重量と、釜への液体の容積流入量の比を云う。

【0037】

本発明に使用されるリグノセルロース材料としては、針葉樹または広葉樹のチップが使用され、いずれの樹種でもよい。例えば、針葉樹としては *Cryptomeria* (スギ)、*Picea* (エゾマツ、トウヒ、オウシュウトウヒ、シトカトウヒ)、*Pinus* (ラジアータマツ、アカマツ、クロマツ)、*Thuja* (ベイスギ、ネズコ)、*Tsuga* (ツガ、ベイツガ)、広葉樹では *Eucalyptus* (ユーカリ)、*Fagus* (ブナ類)、*Quercus* (ナラ、オーク)、*Acacia* (アカシア) 等があげられる。

【0038】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。試験法は下記のとおりとした。

《試験法》

得られた未晒しパルプのパルプ収率は、粕を除去した精選パルプの収率を測定した。未晒しパルプのカッパー価は、TAPPI 試験法 T236 hm-85 に従って行った。アルカリ性蒸解液中の硫化ナトリウム、 Na_2S 態硫黄および硫黄換算での多硫化物濃度の定量は特開平 7-92148 号公報に記載された方法に基づいて行った。

【0039】

《実施例 1》

(1) 多硫化物蒸解液の調製

アノード集積体にニッケル板、アノードにニッケル発泡体 ($100\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 、網目の平均孔径 0.51 mm 、アノード室体積当りのアノード表面積: $5600\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、隔膜面積に対する表面積: $28\text{ m}^2/\text{m}^2$)、カソードとして鉄のエキスパンジョンメタル、隔膜としてフッ素樹脂系カチオン交換膜とからなる 2 室型の電解槽を組み立てた。アノード室は高さ 100 mm 、幅 20 mm 、厚み 4 mm であり、カソード室は高さ 100 mm 、幅 20 mm 、厚み 5 mm で、隔膜の有効面積は 20 cm^2 であった。モデル白液を用い、アノード液線速度: 4 cm/sec 、電流密度: 6 kA/m^2 、電解温度: 90°C にて循環電解を行い、選択率 97% で次の組成の多硫化物蒸解液を得た。

水酸化ナトリウム	: 85.5 g/L (Na_2O 換算)
Na_2S 態硫黄	: 12.0 g/L (Na_2O 換算)
炭酸ナトリウム	: 15 g/L (Na_2O 換算)
チオ硫酸ナトリウム	: 0.5 g/L (Na_2O 換算)
多硫化硫黄	: 9.0 g/L (硫黄換算)

(2) 蒸解実験

リグノセルロース材料としてアカマツチップ 25 g (絶乾で 25 g) を用い、上記多硫化物蒸解液を活性アルカリ添加率が 16 および 18 重量% (対絶乾チップ; Na_2O 換算) になるように加え、チップ持ち込み水分と必要に応じて蒸留水を加えて、液比を絶乾チップに対して 2.7 L/kg とした。キノン化合物として $9,10$ -アントラキノン ($E_a = 0.154\text{ V}$) を絶乾チップに対して 0.05 重量% になるように多硫化物蒸解液に添加し、 109°C から 170°C まで 60 分で昇温し、最高温度を 73 分保持する条件で蒸解を行った。蒸解の結果を表 1 に示す。比較例 1~2 に比べて、同一活性アルカリ添加率に対して銅一価を減少させ、同一銅一価におけるパルプ収率を増加させた。

【0040】

《実施例 2》

キノン化合物として、テトラヒドロアントラキノン (1,4-ジヒドロ-9,

10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム、川崎化成工業株式会社製 SAQR) ($E_a = 0.154 \text{ V}$) を実施例 1 と同モル量になるように添加した以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。実施例 1 と同様、比較例 1 ～ 2 に比べて同一活性アルカリ添加率におけるカップー価を減少させ、同一カップー価におけるパルプ収率を増加させた。

【0041】

《実施例 3》

キノン化合物として、2-メチル-9, 10-アントラキノン ($E_a = 0.154 \text{ V}$) を実施例 1 と同モル量になるように添加した以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。実施例 1 と同様、比較例 1 ～ 2 に比べて同一活性アルカリ添加率におけるカップー価を減少させ、同一カップー価におけるパルプ収率を増加させた。

【0042】

《実施例 4》

キノン化合物として、9, 10-アントラキノン-2-スルホン酸 ($E_a = 0.187 \text{ V}$) を実施例 1 と同モル量になるように添加した以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。実施例 1 と同様、比較例 1 ～ 2 に比べて同一活性アルカリ添加率におけるカップー価を減少させ、同一カップー価におけるパルプ収率を増加させた。

【0043】

《実施例 5》

キノン化合物として、1-ヒドロキシ-9, 10-アントラキノン ($E_a = 0.125 \text{ V}$) を実施例 1 と同モル量になるように添加した以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。実施例 1 と同様、比較例 1 ～ 2 に比べて同一活性アルカリ添加率におけるカップー価を減少させ、同一カップー価におけるパルプ収率を増加させた。

【0044】

《実施例 6》

キノン化合物として、9, 10-アントラキノン-2, 7-ジスルホン酸ジナ

トリウム塩 ($E_a = 0.228 \text{ V}$) を実施例 1 と同モル量になるように添加した以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。実施例 1 と同様、比較例 1 ～ 2 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0045】

<比較例 1>

キノン化合物等を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。

<比較例 2>

キノン化合物として、1, 2-ジヒドロキシ-9, 10-アントラキノ ($E_a = 0.107 \text{ V}$) を実施例 1 と同モル量になるように添加した以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 1 に示す。

【0046】

<<実施例 7>>

以下の条件で蒸解を行った。リグノセルロース材料としてブナチップ 35 g (絶乾として) を用いた以外は実施例 1 と同様にして蒸解を行った。キノン化合物としては、9, 10-アントラキノ ($E_a = 0.154 \text{ V}$) を絶乾チップに対して 0.05 重量%昇温前に多硫化物蒸解液に添加した。蒸解の結果は表 2 に示す。比較例 3 ～ 4 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0047】

<<実施例 8>>

キノン化合物として、テトラヒドロアントラキノ (1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム、川崎化成工業株式会社製 SAQ^R) ($E_a = 0.154 \text{ V}$) を実施例 7 と同モル量になるように添加した以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 2 に示す。実施例 7 と同様、比較例 3 ～ 4 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0048】

《実施例 9》

キノン化合物として、2-メチル-9, 10-アントラキノン ($E_a = 0.154 \text{ V}$) を実施例 7 と同モル量になるように添加した以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 2 に示す。実施例 7 と同様、比較例 3 ~ 4 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0049】

《実施例 10》

キノン化合物として、9, 10-アントラキノン-2-スルホン酸 ($E_a = 0.187 \text{ V}$) を実施例 7 と同モル量になるように添加した以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 2 に示す。実施例 7 と同様、比較例 3 ~ 4 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0050】

《実施例 11》

キノン化合物として、1-ヒドロキシ-9, 10-アントラキノン ($E_a = 0.125 \text{ V}$) を実施例 7 と同モル量になるように添加した以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 2 に示す。実施例 7 と同様、比較例 3 ~ 4 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0051】

《実施例 12》

キノン化合物として、9, 10-アントラキノン-2, 7-ジスルホン酸ジナトリウム塩 ($E_a = 0.228 \text{ V}$) を実施例 7 と同モル量になるように添加した以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 2 に示す。実施例 7 と同様、比較例 3 ~ 4 に比べて同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、同一銅価におけるパルプ収率を増加させた。

【0052】

＜比較例 3＞

キノン化合物等を添加しなかった以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。
蒸解の結果は表 2 に示す。

＜比較例 4＞

キノン化合物として、1, 2-ジヒドロキシ-9, 10-アントラキノン ($E_a = 0.107 \text{ V}$) を実施例 7 と同モル量になるように添加した以外は実施例 7 と同様にして蒸解を行った。蒸解の結果は表 2 に示す。

【0 0 5 3】

【表 1】

針葉樹（アカマツ）チップを用いた蒸解実験

実施例・比較例 No.	キノン化合物	標準酸化還元電位 (E0/N)	活性アルカリ添加率 = 16%		活性アルカリ添加率 = 18%		カップパー価=22のときのパルプ収率 (%)
			カップパー価	パルプ収率 (%)	カップパー価	パルプ収率 (%)	
実施例 1	9, 10-アントラキノ	0.154	27.2	49.2	20.8	48.3	48.8
実施例 2	テトラヒドロアントラキノ	0.154	25.4	49.2	20.3	48.4	49.0
実施例 3	2-メチルアントラキノ	0.154	25.0	48.5	20.8	47.8	48.4
実施例 4	2-アトキシノスホン酸ナトリウム塩	0.187	29.5	49.0	23.0	48.1	48.2
実施例 5	1-ヒドロキシアントラキノ	0.125	30.4	49.0	23.9	48.1	48.1
実施例 6	9, 10-アトキシノ-2, 7-ジスホン酸ナトリウム塩	0.228	30.7	49.1	24.2	48.1	48.1
比較例 1	添加せず	—	32.3	48.6	25.0	47.2	46.9
比較例 2	1, 2-ジヒドロキシアントラキノ	0.107	31.3	48.9	24.3	47.3	47.2

活性アルカリ添加率は、対絶対チップ重量%；Na₂O換算で表した。

【0054】

【表 2】

広葉樹（ブナ）チップを用いた蒸解実験

実施例・比較例No.	キノン化合物	標準酸化還元電位 (E0/V)	活性アルカリ添加率 = 16%		活性アルカリ添加率 = 18%		カップバー価=18のときのパルプ収率 (%)
			カップバー価	パルプ収率 (%)	カップバー価	パルプ収率 (%)	
実施例 7	9, 10-アントラキノ	0.154	18.7	57.7	14.2	55.9	57.6
実施例 8	テトラヒドロアントラキノ	0.154	17.9	57.7	13.6	56.1	57.8
実施例 9	2-メチルアントラキノ	0.154	20.2	57.8	13.6	55.7	57.4
実施例 10	2-アトキノン/2,6-ジヒドロキノン	0.187	23.4	58.3	15.3	55.8	57.1
実施例 11	1-ヒドロキシアントラキノ	0.125	24.5	57.9	16.6	55.9	56.5
実施例 12	9,10-アトキノン-2,7-ジヒドロキノン/2,6-ジヒドロキノン	0.228	27.0	58.1	17.3	55.9	56.1
比較例 3	添加せず	—	29.3	57.5	18.1	55.3	55.3
比較例 4	1, 2-ジヒドロキシアントラキノ	0.107	28.7	57.8	17.5	55.1	55.5

活性アルカリ添加率は、対絶対乾チップ重量%；Na₂O換算で表した。

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、特定、特有の範囲内の標準酸化還元電位をもつキノン-ヒドロキノン化合物の存在下で、多硫化物を含むアルカリ性蒸解液を用いてパルプ化

することにより、パルプ収率を一層向上させ、銅価とパルプ収率の関係を更に改善することができる。すなわち、同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、かつ同一銅価におけるパルプ収率を向上させる上で優れた効果が得られるだけでなく、薬液使用量の削減効果、回収ボイラーの負荷低減効果が達成される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リグノセルロース材料を低カップパー価かつ高収率で蒸解するとともに、薬液使用量を削減し、回収ボイラーの負荷を低減させる。

【解決手段】 リグノセルロース材料を、蒸解時に存在する形態での酸化還元電位を水素イオン活量 1 の標準酸化還元電位 (E_a) に換算した値が、標準水素電極電位に対して 0.12~0.25 V の範囲内にあるキノン-ヒドロキノン化合物の存在下、多硫化物を含むアルカリ性蒸解液を用いて蒸解する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 9 9 7 9 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 3 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋 3 丁目 8 番 2 号
氏 名 川崎化成工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183484]

1. 変更年月日	1993年 4月 7日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都北区王子1丁目4番1号
氏 名	日本製紙株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
氏 名 旭硝子株式会社
2. 変更年月日 1999年12月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社



Creation date: 25-04-2003
Indexing Officer: ISOUVANNARAT - Linda Souvannarath
Team: CENTRALSCANPRINT
Dossier: 10015704

Legal Date: 05-07-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	3

Total number of pages: 3

Remarks:

Order of re-scan issued on